

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146142
(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl. C08L 29/04
B32B 27/28
B65D 1/09
C08K 5/09
C08L 23/26
// (C08L 23/26
C08L101:00)
(C08L 29/04
C08L101:00)

(21)Application number : 2001-260388 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
(22)Date of filing : 29.08.2001 (72)Inventor : TAI SHINJI
SHIMO HIROYUKI
NAKATANI MASAKAZU

(30)Priority
Priority number : 2000266179 Priority date : 01.09.2000 Priority country : JP

(54) ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION AND MULTILAYER CONTAINER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having high gas barrier resistance to oxygen gas, carbon dioxide gas and the like, moistureproofness, flavor retainability and flavor barrier resistance, and having oxygen scavenging performance as well, and to provide a multilayer container containing a layer of the resin composition, having good appearance, especially high transparency, and markedly improved in impact-peeling resistance as well.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) 70-99.9 wt.% of an ethylene-vinyl alcohol copolymer and (B) 0.1-30 wt.% of a thermoplastic resin other than the copolymer (A); wherein the ethylene content ETa (mol%) and the degree of saponification SDa(%) of the copolymer (A) meet formula (1): $25 \leq ETa \leq 55$ and formula (2): $90 \leq SDa < 99$, and the oxygen absorption rate of this resin composition is ≥ 0.01 mL/m².day.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146142

(P2002-146142A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	B 3 E 0 3 3
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 4 F 1 0 0
B 6 5 D 1/09		C 0 8 K 5/09	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/09		C 0 8 L 23/26	
C 0 8 L 23/26		(C 0 8 L 23/26	

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-260388(P2001-260388)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成13年8月29日(2001.8.29)	(72) 発明者	田井 伸二 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願2000-266179(P2000-266179)	(72) 発明者	下 浩幸 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(32) 優先日	平成12年9月1日(2000.9.1)	(74) 代理人	100104673 弁理士 南條 博道
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体組成物およびそれを用いた多層容器

(57) 【要約】

【課題】 酸素、炭酸ガス等に対する良好なガスバリア性、防湿性、保香性、フレーバーバリア性を有し、かつ酸素掃去機能を有する樹脂組成物、および該樹脂組成物でなる層を含み、外観、特に透明性が良好で、かつ耐衝撃剥離性が大幅に改善された多層容器を提供する。

【解決手段】 エチレンービニルアルコール共重合体 (A) 70～99.9重量%および該エチレンービニルアルコール共重合体 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) 0.1～30重量%を含有する樹脂組成物であって、該エチレンービニルアルコール共重合体 (A) のエチレン含有量 E T a (モル%) およびケン化度 S D a (%) が、下記式 (1) および (2) を満足し：

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)、$$

そして該樹脂組成物の酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である、樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール共重合体

(A) 70～99.9重量%および該エチレンービニルアルコール共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(B) 0.1～30重量%を含有する樹脂組成物であって、該エチレンービニルアルコール共重合体(A)のエチレン含有量ETa(モル%)およびケン化度SDa(%)が、下記式(1)および(2)を満足し：

$$25 \leq ETa \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq SDa < 99 \quad (2)、そして$$

該樹脂組成物の酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である、樹脂組成物。

【請求項2】 エチレンービニルアルコール共重合体

(A) 70～99.9重量%および該エチレンービニルアルコール共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(B) 0.1～30重量%を含有する樹脂組成物であって、該エチレンービニルアルコール共重合体(A)が、少なくとも2種類のエチレンービニルアルコール共重合体(a1)および(a2)を含有し、

該エチレンービニルアルコール共重合体(a1)および(a2)のそれぞれのエチレン含有量ETa1(モル%)、ETa2(モル%)、およびそれぞれのケン化度SDa1(%)、SDa2(%)が下記式(3)～(6)を満足し：

$$25 \leq ETa1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq SDa1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq ETa2 \leq 55 \quad (5)$$

$$99 \leq SDa2 \quad (6)$$

該エチレンービニルアルコール共重合体(a1)および(a2)の含有割合(a1/a2)が重量比で5/95～95/5であり、そして該樹脂組成物の酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である、樹脂組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂(B)が炭素-炭素二重結合を含有する、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 さらに遷移金属塩(C)を含有する、請求項1から3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 エチレンービニルアルコール共重合体(A)、該エチレンービニルアルコール共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(B)、および遷移金属塩(C)を含有する樹脂組成物であって、

該エチレンービニルアルコール共重合体(A)のエチレン含有量ETa(モル%)およびケン化度SDa(%)が、下記式(1)および(2)を満足し：

$$25 \leq ETa \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq SDa < 99 \quad (2)、そして$$

該熱可塑性樹脂(B)が炭素-炭素二重結合を有する、樹脂組成物。

【請求項6】 エチレンービニルアルコール共重合体

(A)、該エチレンービニルアルコール共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(B)、および遷移金属塩(C)を含有する樹脂組成物であって、該エチレンービニルアルコール共重合体(A)が、少なくとも2種類のエチレンービニルアルコール共重合体(a1)および(a2)を含有し、

該エチレンービニルアルコール共重合体(a1)および(a2)のそれぞれのエチレン含有量ETa1(モル%)、ETa2(モル%)、およびそれぞれのケン化度SDa1(%)、SDa2(%)が下記式(3)～(6)を満足し：

$$25 \leq ETa1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq SDa1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq ETa2 \leq 55 \quad (5)$$

$$99 \leq SDa2 \quad (6)$$

該エチレンービニルアルコール共重合体(a1)および(a2)の含有割合(a1/a2)が重量比で5/95～95/5であり、そして該熱可塑性樹脂(B)が炭素-炭素二重結合を有する、樹脂組成物。

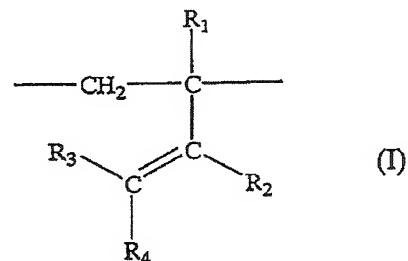
【請求項7】 前記エチレンービニルアルコール共重合体(A)および熱可塑性樹脂(B)の合計重量を基準として、遷移金属塩(C)を金属元素換算で1～5000ppmの割合で含有する請求項4から6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 前記遷移金属塩(C)が鉄、ニッケル、銅、マンガンおよびコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属を有する、請求項4から7のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項9】 前記熱可塑性樹脂(B)が、炭素-炭素二重結合を 0.001 eq/g 以上の割合で含有する請求項3、5、または6に記載の樹脂組成物。

【請求項10】 熱可塑性樹脂(B)が下記構造式(I)

【化1】



(式中、R1は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、R2は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコキシ基であり、R3およびR4は各々独立して、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、-COOR5、

—O C O R₆、シアノ基、またはハロゲン原子であり、R₅およびR₆は各々独立して炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコキシ基である）で示される単位を有する、請求項1から9のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項11】 前記熱可塑性樹脂（B）の分子量が1000～50000である、請求項1から10のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項12】 前記熱可塑性樹脂（B）が芳香族ビニル化合物単位およびジエン化合物単位を有する、請求項1から11のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項13】 前記ジエン化合物単位がイソプレン単位およびブタジエン単位のうちの少なくとも一方である、請求項12に記載の樹脂組成物。

【請求項14】 前記芳香族ビニル化合物単位がスチレン単位である、請求項12または13に記載の樹脂組成物。

【請求項15】 前記熱可塑性樹脂（B）がブロック共重合体である、請求項12から14のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項16】 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）との屈折率の差が0.01以下である、請求項1から15のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項17】 前記熱可塑性樹脂（B）からなる粒子が、エチレンービニルアルコール共重合体（A）のマトリックス中に分散している、請求項1から16のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項18】 請求項1から17のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を、少なくとも1層含む多層構造体。

【請求項19】 請求項1から17のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層、および熱可塑性ポリエステル層をそれぞれ少なくとも1層含む多層容器。

【請求項20】 前記樹脂組成物からなる層の両面に熱可塑性ポリエステル層が直接接触するように配置された構成を有する、請求項19に記載の多層容器。

【請求項21】 共射出ブロー成形によって得られる、請求項19または20に記載の多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素、炭酸ガス等に対する良好なガスバリア性、防湿性、保香性、およびフレーバーバリア性を有し、かつ酸素掃去機能を有する樹脂組成物に関する。本発明はさらに、このような樹脂組成物を用いた、外観、特に透明性が良好で、かつ耐衝撃剥離性が大幅に改善された多層容器に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンービニルアルコール共重合体

（以下EVOHと略することがある）は、溶融成形が可能で、酸素または炭酸ガスバリア性に優れている。そのため、EVOHでなる層と、耐湿性、機械的特性等に優れた熱可塑性樹脂（例えば、熱可塑性ポリエステル；以下、熱可塑性ポリエステルをPESと略することがある）の層とを含む多層構造体が、ガスバリア性を必要とする各種成形体に利用されている。例えば、このような多層構造体は、多層容器として、とりわけボトルの形態で種々の分野で使用されている。例えば、食品、飲料、医薬品、化粧品、トイレットリー等の分野で広く使用されている。

【0003】前記の多層容器は、酸素、炭酸ガス等のバリア性に優れるものの、缶詰等を使用される金属素材や、瓶詰め等を使用されるガラスのように、酸素等のガスの透過性はゼロに限りなく近いというわけではなく、無視し得ない量のガスを透過する。特に、食品等の容器においては、長期間保存した場合の内容物の酸化による品質の低下が懸念されるため、酸素バリア性の改良が強く望まれている。

【0004】一方、内容物を充填する時に、内容物とともに酸素が容器内に混入することがある。内容物が酸化されやすいものである場合、この微量の酸素によっても、内容物の品質が低下するおそれがあり、これを防ぐために、容器の材料に酸素掃去機能を付与することが提案されている。この場合、容器外部から内部に侵入しようとする酸素も掃去されるので、包装材料のガスバリア性も向上するという利点がある。

【0005】例えば、容器の材料を構成するEVOHに酸素掃去機能を付与する方法としては、①EVOHに遷移金属等の酸化触媒を加えることにより、EVOHを酸化され易い状態にして酸素掃去機能を付与する方法（特開平4-211444号公報）；②ポリオレフィンと酸化触媒からなる樹脂組成物、すなわち酸化され易い状態のポリオレフィンをEVOH中に分散させて、EVOHに酸素掃去機能を付与する方法（特開平5-156095号公報）；③EVOH、ポリオレフィンおよび酸化触媒を配合し、EVOHおよびポリオレフィンを酸化され易い状態にして酸素掃去機能を付与する方法（特開平5-170980号公報）等が知られている。しかしながら、上記した①の方法は酸素バリア性の向上効果が十分でなく、また②および③の方法は、EVOHの透明性が著しく損なわれるという問題を有している。

【0006】さらに、前記の多層容器においては、特に層間に接着性樹脂層を設けない場合、熱可塑性樹脂層（例えば、PES層）とEVOH層との間に剥離が生じやすく、外観上の大きな問題となっている。この問題を解決するために、PES層および特定の構成を持つEVOH組成物層からなる多層容器が提案されている（特開平11-348196号公報）。しかし、このような多層容器の酸素バリア性は、依然として従来のEVOHの

水準を超えるものではなく、さらなる改善が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好なガスバリア性、防湿性、保香性、およびフレーバーバリア性を有し、さらに酸素掃去機能を有する樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、前記樹脂組成物からなる層を含み、高い耐衝撃剥離性を有し、酸素に対し感受性が高く劣化しやすい製品、特に食品、飲料、医薬品、化粧品等の保存に有用な多層容器を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の樹脂組成物は、EVOH (A) 70～99.9重量%および該EVOH (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) 0.1～30重量%を含有する樹脂組成物であって、該EVOH (A) のエチレン含有量ETa (モル%) およびケン化度SDa (%) は、下記式 (1) および (2) を満足し：

$$25 \leq ETa \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq SDa < 99 \quad (2)、$$

そして該樹脂組成物の酸素吸収速度は $0.01 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である。

【0009】

本発明の第2の樹脂組成物は、EVOH (A) 70～99.9重量%および該EVOH (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) 0.1～30重量%を含有する樹脂組成物であって；該EVOH (A) は、少なくとも2種類のEVOH (a1) および (a2) を含有し；該EVOH (a1) および (a2) のそれぞれのエチレン含有量ETa1 (モル%)、ETa2 (モル%)、およびそれぞれのケン化度SDa1 (%)、SDa2 (%) は下記式 (3) ～ (6) を満足し：

$$25 \leq ETa1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq SDa1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq ETa2 \leq 55 \quad (5)$$

$$99 \leq SDa2 \quad (6)$$

該EVOH (a1) および (a2) の含有割合 (a1/a2) が重量比で5/95～95/5であり；そして該樹脂組成物の酸素吸収速度は $0.01 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である。

【0010】好適な実施態様においては、上記第1および第2の樹脂組成物において、熱可塑性樹脂 (B) は炭素-炭素二重結合を含有する。

【0011】好適な実施態様においては、上記第1および第2の樹脂組成物は、さらに遷移金属塩 (C) を含有する。

【0012】本発明の第3の樹脂組成物は、EVOH (A)、該EVOH (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B)、および遷移金属塩 (C) を含有する樹脂組成物であって、該EVOH (A) のエチレン含有量ETa (モル%) およびケン化度SDa (%) は、下記式 (1) およ

び (2) を満足し：

$$25 \leq ETa \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq SDa < 99 \quad (2)、$$

そして該熱可塑性樹脂 (B) は炭素-炭素二重結合を有する。

【0013】本発明の第4の樹脂組成物は、EVOH (A)、該EVOH (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B)、および遷移金属塩 (C) を含有する樹脂組成物であって；該EVOH (A) は、少なくとも2種類のEVOH (a1) および (a2) を含有し；該EVOH (a1) および (a2) のそれぞれのエチレン含有量ETa1 (モル%)、ETa2 (モル%)、およびそれぞれのケン化度SDa1 (%)、SDa2 (%) は下記式 (3) ～ (6) を満足し：

$$25 \leq ETa1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq SDa1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq ETa2 \leq 55 \quad (5)$$

$$99 \leq SDa2 \quad (6)$$

該EVOH (a1) および (a2) の含有割合 (a1/a2) は重量比で5/95～95/5であり；そして該熱可塑性樹脂 (B) は炭素-炭素二重結合を有する。

【0014】好適な実施態様においては、上記第1および第2の樹脂組成物が遷移金属塩 (C) を含有する場合の該遷移金属塩 (C) の組成物中の含有量、および第3および第4の樹脂組成物に含有される遷移金属塩 (C) の組成物中の含有量は、上記EVOH (A) および熱可塑性樹脂 (B) の合計重量を基準として、金属元素換算で1～5000ppmである。

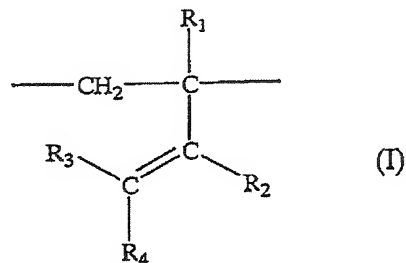
【0015】好適な実施態様においては、上記遷移金属塩 (C) は、鉄、ニッケル、銅、マンガンおよびコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属を有する。

【0016】好適な実施態様においては、上記第1および第2の樹脂組成物において、熱可塑性樹脂 (B) が炭素-炭素二重結合を含有する場合、および第3および第4の樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂 (B) は、炭素-炭素二重結合を 0.0001 eq/g 以上の割合で含有する。

【0017】好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) は下記構造式 (I)

【0018】

【化2】



【0019】(式中、 R_1 は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基、 R_2 は水素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコキシ基であり、 R_3 および R_4 は各々独立して、水素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、置換されていてよいアリール基、 $-COOR_5$ 、 $-OCOR_6$ 、シアノ基、またはハロゲン原子であり、 R_5 および R_6 は各々独立して炭素原子数 1～10 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコキシ基である) で示される単位を有する。

【0020】好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) の分子量は 1000～500000 である。

【0021】好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) は芳香族ビニル化合物単位およびジエン化合物単位を有する。

【0022】好適な実施態様においては、上記ジエン化合物単位はイソブレン単位およびブタジエン単位のうちの少なくとも一方である。

【0023】好適な実施態様においては、上記芳香族ビニル化合物単位はスチレン単位である。

【0024】好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) はブロック共重合体である。

【0025】好適な実施態様においては、上記 EVOH (A) と熱可塑性樹脂 (B) との屈折率の差は 0.01 以下である。

【0026】好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) からなる粒子は、EVOH (A) のマトリックス中に分散している。

【0027】本発明の多層構造体は、上記第 1 から第 4 のいずれかの樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層含む。

【0028】本発明の多層容器は、上記第 1 から第 4 のいずれかの樹脂組成物からなる層、および熱可塑性ポリエステル層をそれぞれ少なくとも 1 層含む。

【0029】好適な実施態様においては、本発明の多層容器は、上記樹脂組成物からなる層の両面に熱可塑性ポリエステル層が直接接触するように配置された構成を有する。

【0030】好適な実施態様においては、上記多層容器は共射出ブロー成形によって得られる。

【0031】

【発明の実施の形態】本明細書において、酸素を“掃去する”とは、与えられた環境から酸素を吸収・消費し、またはその量を減少させることを言う。

【0032】[エチレンービニルアルコール共重合体 (A)] 本発明に用いられるエチレンービニルアルコール共重合体 (A) (EVOH (A)) は、以下に述べるように、特定のエチレン含有量およびケン化度を有する。この EVOH (A) は、例えば、エチレンとビニル

エステルとの共重合体、あるいはさらに他の単量体(後述)を含む共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化することにより得られる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニルが代表的な化合物として挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等)も使用できる。

【0033】本発明の第 1 の樹脂組成物および第 3 の樹脂組成物に含有される、EVOH (A) のエチレン含有量 ETa (モル%) およびケン化度 SDa (%) は、下記式 (1) および (2) を満足する。

【0034】

$$25 \leq ETa \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq SDa < 99 \quad (2)$$

【0035】 ETa が 25 モル%未満の場合、EVOH (A) の高湿度下でのガスバリア性が低下し、溶融成形性も悪化する。逆に、 ETa が 55 モル%を超える場合、EVOH (A) のガスバリア性が不十分となる。 ETa は好適には 30 モル%以上であり、より好適には 35 モル%以上である。また、 ETa は好適には 50 モル%以下であり、より好適には 45 モル%以下である。すなわち、 ETa の範囲としては、好適には 30～50 モル%であり、より好適には 35～45 モル%である。

【0036】本発明の第 1 の樹脂組成物および第 3 の樹脂組成物に含有される EVOH (A) は、ケン化度 SDa が 99%未満である。このような EVOH (A) を用いる本発明の樹脂組成物は、接着性樹脂を使用しない場合においても、他の樹脂との接着性が良好である。そのため、例えば、本発明の組成物でなる層と他の樹脂、例えば PES、でなる層とが互いに直接接触するような多層容器を製造した場合にも、該容器は十分な耐衝撃剥離性を有する。

【0037】 SDa が 90 モル%未満の場合、EVOH (A) の特に高湿度下におけるガスバリア性が不十分となる。さらに、熱安定性が悪化し、ゲル・ブツが発生し、得られる成形物に含有されやすくなる。 SDa は好適には 95%以上であり、より好適には 96%以上である。一方、 SDa が 99%を超える場合、得られる樹脂組成物層と PES 層との耐衝撃剥離性が不十分となる。 SDa は好適には 98.5%以下であり、より好適には 98%以下である。すなわち、 SDa の範囲としては、好適には 95～98.5%であり、より好適には 96～98%である。

【0038】本発明の第 2 の樹脂組成物および第 4 の樹脂組成物に含有される EVOH (A) は、少なくとも 2 種類の EVOH (EVOH (a1) および EVOH (a2)) からなり、EVOH (a1) および EVOH (a2) のそれぞれのエチレン含有量 $ETa1$ (モル%)、 $ETa2$ (モル%)、およびそれぞれのケン化度 $SDa1$ (%)、 $SDa2$ (%) は、下記式 (3)～(6) を満足する。

【0039】

 $25 \leq \text{ETa}1 \leq 55$ (3) $90 \leq \text{SDa}1 < 99$ (4) $25 \leq \text{ETa}2 \leq 55$ (5) $99 \leq \text{SDa}2$ (6)

【0040】ETa1またはETa2が25モル%未満の場合、EVOH(A)の高湿度下でのガスバリア性が低下し、溶融成形性も悪化する。逆に、ETa1またはETa2が55モル%を超える場合、EVOH(A)のガスバリア性が不十分となる。ETa1およびETa2は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。また、ETa1およびETa2は好適には50モル%以下であり、より好適には45モル%以下である。すなわち、ETa1およびETa2の範囲としては、好適には30～50モル%であり、より好適には35～45モル%である。

【0041】上記EVOH(a1)のケン化度SDa1は99%未満であり、EVOH(a2)のケン化度SDa2は99%以上である。このようなEVOH(a1)とEVOH(a2)とを含むEVOH(A)を含有する本発明の樹脂組成物は、その熱安定性、および他の樹脂(例えばPES)との多層容器とした場合のガスバリア性および耐衝撃剥離性において優れている。例えば、ケン化度99%以上のEVOHを単独で用いた場合と比較すると、樹脂組成物層とPES層との耐衝撃剥離性が顕著に向上する。一方、ケン化度99%に満たないEVOHを単独で用いた場合と比較すると、ガスバリア性および熱安定性が向上する。

【0042】SDa1が90モル%未満の場合、EVOH(A)の特に高湿度下におけるガスバリア性が不十分となる。さらに、熱安定性が悪化し、ゲル・ブツが発生し、得られる成形物に含有されやすくなる。SDa1は好適には95%以上であり、より好適には96%以上である。一方、SDa1が99%を超える場合、得られる樹脂組成物層とPES層との耐衝撃剥離性が不十分となる。SDa1は好適には98.5%以下であり、より好適には98%以下である。すなわち、SDa1の範囲としては、好適には95～98.5%であり、より好適には96～98%である。

【0043】また、SDa2が99モル%未満の場合、得られる樹脂組成物のガスバリア性および熱安定性が低下する。SDa2は好適には99.3%以上であり、より好適には99.5%以上である。

【0044】本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に含有されるEVOH(a1)およびEVOH(a2)の含有割合(a1/a2)は重量比で5/95～95/5である。a1/a2が5/95未満の場合、得られる樹脂組成物層と他の樹脂層(例えば、PES層)との耐衝撃剥離性が不十分となる。a1/a2は、ガスバリア性および樹脂組成物の酸素掃去機能、溶融成

形性、および該組成物でなる層と他の樹脂層(例えば、PES層)とで構成される多層容器とした場合の、該樹脂層との耐衝撃剥離性のバランスから、好適には10/90～90/10であり、より好適には15/85～60/40であり、さらに好適には15/85～50/50である。

【0045】本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物において、上記EVOH(a)およびEVOH(a2)に加えて、さらに第3のEVOH(EVOH(a3))を含有する場合は、該EVOH(a3)のエチレン含有量ETa3(モル%)およびケン化度SDa3は、下記式(3)'および(4)'を満足するか、または下記式(5)'および(6)'を満足する必要がある。さらに、第4のEVOH(EVOH(a4))を含有する場合も同様である。

【0046】

 $25 \leq \text{ETan} \leq 55$ (3)' $90 \leq \text{SDan} < 99$ (4)' $25 \leq \text{ETan} \leq 55$ (5)' $99 \leq \text{SDan}$ (6)'

ここで、nは「第n番目のEVOH」を表す添字であり、3以上の整数である。

【0047】この場合、EVOH(a1)と、上記式(3)'および(4)'を満足するEVOH(an)との合計(S1)と、EVOH(a2)と、上記式(5)'および(6)'を満足するEVOH(an)との合計(S2)との、重量比(S1/S2)は、5/95～95/5である。

【0048】2種類以上のEVOHを含有する場合には、エチレン含有量が最も離れたEVOH同士のエチレン含有量の差が25モル%以下であり、かつケン化度の差が8%以下であることが好ましい。これらの条件から外れる場合には、樹脂組成物層の透明性が損なわれる場合がある。エチレン含有量の差は、より好適には20モル%以下であり、さらに好適には15モル%以下である。また、ケン化度の差はより好適には7%以下であり、さらに好適には5%以下である。

【0049】EVOHのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0050】このEVOHには、上述のように、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレンおよびビニルアルコール以外の単量体を共重合成分として少量含有することもできる。このような単量体の例としては、次の化合物が挙げられる：プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシラ

ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類等。

【0051】中でも、EVOHに共重成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有する場合は、該EVOHを含む本発明の組成物を、基材となるべき樹脂(例えば、PES)と共に、共押出成形または共射出成形して多層構造体を得る際に、該基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な成形物の製造が可能である。ビニルシラン系化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0052】さらに、EVOHにホウ素化合物が添加されている場合にも、EVOHの溶融粘性が改善され、均質な共押出または共射出成形物が得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸(以下、ホウ酸と略記することがある)、メタホウ酸、四ホウ酸等が挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチル等が挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂、水素化ホウ素ナトリウム等が挙げられる。これらの化合物うちでもオルトホウ酸、水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。

【0053】ホウ素化合物が添加される場合に、その含有量は好適にはホウ素元素換算で20～2000ppm、より好適には50～1000ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではホウ素化合物の添加効果が不十分となる場合がある。一方、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0054】EVOHに、アルカリ金属塩を好適にはアルカリ金属元素換算で5～5000ppm添加しておくことも層間接着性や相容性の改善のために効果的である。アルカリ金属塩の添加量は、より好適にはアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、さらに好適には30～500ppmである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ金属塩としては、アルカリ金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、リン酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられ、これらの中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウムが好適である。

【0055】EVOHに対し、リン酸化合物を好適には

リン酸根換算で20～500ppm、より好適には30～300ppm、最適には50～200ppmの割合で添加することも好ましい。上記範囲でリン酸化合物を配合することにより、EVOHの熱安定性を改善することができる。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色を抑制することができる。

【0056】EVOHに添加するリン化合物の種類は特に限定されず、リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩は第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形であってもよい。リン酸塩のカチオン種も特に限定されないが、カチオン種がアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0057】EVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(210℃、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.1～100g/10分、より好適には0.5～50g/10分、さらに好適には1～30g/10分である。

【0058】本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲で、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(ポリアミド、ポリオレフィン等)をEVOHにブレンドすることもできる。

【0059】〔熱可塑性樹脂(B)〕本発明の第1の樹脂組成物および第2の樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂(B)は、EVOH(A)に単独で、または遷移金属塩(C)と共に配合することによって、得られる樹脂組成物の酸素掃去機能が増加するものであればよく、その種類はEVOH(A)以外であれば特に限定されない。この熱可塑性樹脂(B)は、好適には炭素-炭素二重結合を含有する。この炭素-炭素二重結合部分は酸素と効率よく反応するので、このような熱可塑性樹脂(B)は酸素掃去機能を有する。また、本発明の第3の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂(B)は、炭素-炭素二重結合を含有することが必要である。なお、本発明において、炭素-炭素二重結合とは共役二重結合を包含するが、芳香環に含まれる多重結合は包含しない。

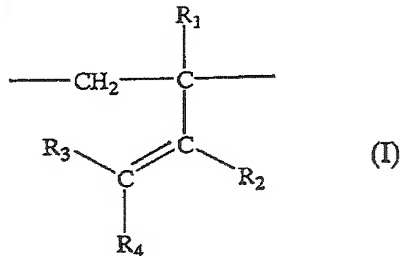
【0060】この炭素-炭素二重結合は、好適には熱可塑性樹脂(B)に0.0001eq/g以上、より好適には0.0005eq/g(当量/g)以上、さらに好適には0.001eq/g以上含有される。炭素-炭素二重結合の含有量が0.0001eq/g未満である場合、得られる樹脂組成物の酸素掃去機能が不十分となる場合がある。

【0061】炭素-炭素二重結合は、熱可塑性樹脂(B)の主鎖に含まれてもよく、側鎖に含まれてもよいが、側鎖に含まれる二重結合の量が多い方が(すなわち、炭素-炭素二重結合を有している基が側鎖に多い方

が)、酸素との反応の効率の観点から好ましい。側鎖に含まれる炭素-炭素二重結合として、下記構造式(I)で示される構造単位に含まれる二重結合が好ましい:

【0062】

【化3】



【0063】(式中、R₁は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基、R₂は水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはアルコキシ基であり、R₃およびR₄は各々独立して、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、-COOR₅、-OCOR₆、シアノ基、またはハロゲン原子であり、R₅およびR₆は各々独立して炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール*

*基、アリールアルキル基またはアルコキシ基である)。上記アリール基の炭素原子数は、好ましくは6~10であり、アルキルアリール基およびアリールアルキル基の炭素原子数は好ましくは7~11であり、アルコキシ基の炭素原子数は好ましくは1~10である。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が、アリール基の例としてはフェニル基が、アルキルアリール基の例としてはトリル基が、アリールアルキル基の例としてはベンジル基が、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基が、ハロゲン原子の例としては塩素原子が、それぞれ挙げられる。

10

【0064】構造式(I)で示される構造単位の中でも、ジエン化合物由来の構造単位が好ましい。該構造を有する熱可塑性樹脂の製造が容易であるためである。このようなジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、2-エチルブタジエン、2-ブチルブタジエン等が挙げられる。これらの1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ジエン化合物の例と、該ジエン化合物から誘導される構造式(I)における基の種類との関係を表1に示す。

【0065】

【表1】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
イソプレン	CH ₃	H	H	H
	H	CH ₃	H	H
ブタジエン	H	H	H	H
2-エチルブタジエン	C ₂ H ₅	H	H	H
	H	C ₂ H ₅	H	H
2-ブチルブタジエン	C ₄ H ₉	H	H	H
	H	C ₄ H ₉	H	H

【0066】これらの中でも、酸素との反応の効率の観点から、R₂が炭素数1~5のアルキル基であるものが好ましく、R₂がメチル基であるもの(すなわち、イソプレン由来の構造単位)がより好ましい。イソプレンは入手が容易であり、他の単量体との共重合も可能であるので、熱可塑性樹脂(B)の製造コストの点からも好適である。また、入手が容易であり、他の単量体との共重合が可能であるという観点からは、ブタジエンも好ましい。

【0067】構造式(I)で示される構造単位がジエン化合物由来である場合、ジエン化合物由来の全構造単位に対する、構造式(I)で示される構造単位の割合は、10%以上であることが好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がさらに好ましい。前記割合を10%以上にするためには、不活性な有機溶媒中で、ルイス塩基を共触媒として用いてジエン化合物をアニオン重合する、当該分野で一般に用いられる方法が採用される。

【0068】構造式(I)で示される構造単位を有する熱可塑性樹脂(B)を得るためには、ジエン化合物を含む単量体を重合させる際に、共触媒としてルイス塩基を使用することが好ましい。ルイス塩基としては、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、N, N, N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のエーテル含有アミン類等が挙げられる。これらのルイス塩基は、通常、後述の開始剤100重量部あたり0.1~400重量部使用される。

【0069】本発明の樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂(B)は、芳香族ビニル化合物と上記ジエン化合物との共重合体であることが好ましい。熱可塑性樹脂

(B)が該共重合体である場合、ジエン化合物に由来す

50

る炭素-炭素二重結合部分が酸素と反応し易くなり、得られる組成物の酸素バリア性および酸素掃去機能が向上する。さらに、芳香族ビニル化合物とジエン化合物との共重合比率を調節することにより、熱可塑性樹脂(B)の硬度、成形性および加工性を制御することができる。加えて、熱可塑性樹脂(B)の屈折率を所望の値にすることができる。従って、EVOH(A)の屈折率と熱可塑性樹脂(B)の屈折率との差を小さくすることができ、その結果、透明性に優れた製品が得られる。

【0070】上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられる。これらの中でも、コストおよび重合の容易さの観点からスチレンが最も好ましい。一方、ジエン化合物としては、前述の化合物が例として挙げられる。

【0071】芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体の形態としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、またはそれらの複合物等いずれの形態であってもよい。製造の容易さ、得られる熱可塑性樹脂(B)の機械的特性、取り扱いの容易さ、および酸素掃去機能の観点から、ブロック共重合体であることが好ましい。

【0072】上記ブロック共重合体において、芳香族ビニル化合物ブロックの分子量は、好適には300~10000であり、より好適には1000~50000であり、さらに好適には3000~50000である。芳香族ビニル化合物ブロックの分子量が300未満の場合は、熱可塑性樹脂(B)の熔融粘度が低くなり、得られる樹脂組成物の成形性、加工性およびハンドリング性に問題が生じる場合がある。さらに、成形物とした場合の機械的特性が低下する場合がある。加えて、熱可塑性樹脂(B)のEVOH(A)への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去機能が低下する場合がある。一方、芳香族ビニル化合物ブロックの分子量が100000を越える場合には、熱可塑性樹脂(B)の熔融粘度が高くなって熱可塑性が損なわれるので、得られる樹脂組成物の成形性および加工性が低下する場合がある。また、上記と同様に熱可塑性樹脂(B)のEVOH(A)への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去機能が低下する場合がある。

【0073】ブロック共重合体のブロック形態としては、例えばX(YX)_n、(XY)_n等が挙げられる。ここで、Xは芳香族ビニル化合物ブロック、Yはジエン化合物ブロックを示し、nは1以上の整数である。これらの中でも、2元ブロック共重合体および3元ブロック共重合体が好ましく、機械的特性の観点から3元ブロック共重合体がより好ましい。中でも、芳香族ビニル化合

物ブロックがポリスチレンブロックであり、ジエン化合物ブロックがポリイソプレンブロックであることがコストおよび重合の容易さの観点から好適である。

【0074】上記ブロック共重合体の製造方法は特に限定されないが、アニオン重合法が好適である。具体的には、アルキルリチウム化合物を開始剤として芳香族ビニル化合物とジエン化合物とを共重合し、カップリング剤によってカップリングする方法、ジリチウム系化合物を開始剤として、ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを逐次重合する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アルキルリチウム化合物としては、アルキル基の炭素原子数が1~10のアルキルリチウム化合物、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ベンジルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等が好ましい。

【0075】カップリング剤としてはジクロロメタン、ジブromoメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等が用いられる。ジリチウム化合物としては、例えば、ナフタレンジリチウム、オリゴスチリルジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼン等が挙げられる。使用量は、重合に用いられる全モノマー100重量部に対し、開始剤0.01~0.2重量部、カップリング剤0.04~0.8重量部が適当である。

【0076】熱可塑性樹脂(B)を製造するための溶媒としては、上記の開始剤、カップリング剤およびルイス塩基に対して不活性な有機溶媒が使用される。これらの中でも、炭素原子数が6~12の飽和炭化水素、環状飽和炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、キシレン等が挙げられる。熱可塑性樹脂(B)を製造するための重合反応は通常-20~80℃の温度範囲で、1~50時間行われる。

【0077】例えば、重合反応液をメタノール等の貧溶媒中に滴下し、沈殿物を析出させた後、該沈殿物を加熱または減圧乾燥するか、重合反応液を沸騰水中に滴下し、溶媒を共沸・除去した後、加熱または減圧乾燥することにより、熱可塑性樹脂(B)が得られる。なお、重合後に存在する二重結合は、本発明の樹脂組成物の効果を阻害しない範囲で、その一部が水素により還元されていても構わない。

【0078】こうして得られた熱可塑性樹脂(B)の、ジエン化合物ブロックにおけるtanδの主分散ピーク温度は、得られる樹脂組成物の酸素掃去機能の観点から、-40℃~60℃であることが好ましく、-20℃~40℃がより好ましく、-10℃~30℃がさらにより好ましい。tanδの主分散ピーク温度が-40℃未満である場合、得られる樹脂組成物の酸素掃去機能が低下する場合がある。一方、tanδの主分散ピーク温度が60℃を超える場合、得られる樹脂組成物の特に低温における酸素掃去機能が低下する場合がある。

【0079】熱可塑性樹脂(B)の分子量は、好適には1000~500000であり、より好適には10000~250000であり、さらに好適には40000~200000の範囲である。熱可塑性樹脂(B)の分子量が1000未満の場合には、EVOH(A)への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去機能が低下する場合がある。分子量が500000を超える場合、同様の問題に加えて樹脂組成物の加工性も悪くなる場合がある。

【0080】熱可塑性樹脂(B)は、単一の樹脂であっても複数の樹脂からなる混合物であってもよい。いずれの場合にも、透明性の良好な成形物を得たい場合には、厚み20 μ mのフィルムにおいて、その内部ヘイズ値が10%以下であるのが好ましい。

【0081】本発明に用いられる熱可塑性樹脂(B)の屈折率については、EVOH(A)との屈折率の差が0.01以下であることが好ましい。EVOH(A)と熱可塑性樹脂(B)との屈折率の差が0.01を超える場合、得られる多層構造体の透明性が悪化する場合がある。屈折率の差は0.007以下がより好ましく、0.005以下がさらに好ましい。ただし、EVOH(A)が2種類以上のEVOHからなる場合は、各EVOHの屈折率と重量割合とから算出される屈折率の平均値をもってEVOH(A)の屈折率とする。

【0082】熱可塑性樹脂(B)は、酸化防止剤を含有していてもよい。酸化防止剤としては、例えば次の化合物が挙げられる：2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノ、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、2,6-ジ-(*t*-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレンビス-(6-*t*-ブチル-*p*-クレゾール)、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス-(ノニルフェニル)、チオジプロピオン酸ジラウリル等。

【0083】酸化防止剤の添加量は、樹脂組成物中の各成分の種類、含有量、樹脂組成物の使用目的、保存条件等を考慮して適宜決定される。通常、熱可塑性樹脂

(B)に含有される酸化防止剤の量は、熱可塑性樹脂(B)と酸化防止剤の合計重量を基準として、0.01~1重量%であることが好ましく、0.02~0.5重量%であることがより好ましい。酸化防止剤の量が多すぎると、熱可塑性樹脂(B)と酸素との反応が妨げられ

るため、本発明の樹脂組成物の酸素バリア性および酸素掃去機能が不十分となる場合がある。一方、酸化防止剤の量が少なすぎると、熱可塑性樹脂(B)の保存時または溶融混練時に、酸素との反応が進行し、本発明の樹脂組成物の実使用前に酸素掃去機能が低下してしまう場合がある。

【0084】例えば、熱可塑性樹脂(B)を比較的低温で、もしくは不活性ガス雰囲気下で保存する場合、または窒素シールした状態で溶融混練して樹脂組成物を製造する場合等は、酸化防止剤の量は少なくてもよい。また、酸化を促進するために溶融混合時に酸化触媒を添加する場合、熱可塑性樹脂(B)がある程度の量の酸化防止剤を含んでいても、良好な酸素掃去機能を有する樹脂組成物を得ることができる。

【0085】酸化防止剤は、熱可塑性樹脂(B)にあらかじめ添加されていてもよいが、後述の他の添加剤と同様に本発明の樹脂組成物の各成分を混合するときに加えてもよい。

【0086】[遷移金属塩]本発明の第1の樹脂組成物および第2の樹脂組成物は、遷移金属塩(C)を含有していることが好ましい。本発明の第3の樹脂組成物および第4の樹脂組成物は、遷移金属塩(C)を含有することが必要である。遷移金属塩(C)は、熱可塑性樹脂(B)の酸化反応を促進することにより、樹脂組成物の酸素掃去機能を向上させる効果がある。例えば、本発明の樹脂組成物から得られる包装材料内部に存在する酸素および包装材料中を透過しようとする酸素と熱可塑性樹脂(B)との反応を促進し、包装材料の酸素バリア性および酸素掃去機能が向上する。

【0087】遷移金属塩(C)は好適には金属元素換算で1~5000ppmの割合で含有される。つまり、遷移金属塩(C)は、EVOH(A)および熱可塑性樹脂(B)の合計量1,000,000重量部に対して、金属元素換算で1~5000重量部の割合で含有される。より好適には、遷移金属塩(C)は5~1000ppm、さらに好適には10~500ppmの範囲で含有される。遷移金属塩(C)の含有量が1ppmに満たない場合は、その添加の効果が不十分となる場合がある。一方、遷移金属塩(C)の含有量が5000ppmを超えると、樹脂組成物の熱安定性が低下し、分解ガスの発生やゲル・ブツの発生が著しくなる場合がある。

【0088】遷移金属塩(C)に用いられる遷移金属としては、例えば鉄、ニッケル、銅、マンガン、コバルト、ロジウム、チタン、クロム、バナジウム、ルテニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、鉄、ニッケル、銅、マンガン、コバルトが好ましく、マンガンおよびコバルトがより好ましく、コバルトがさらに好ましい。

【0089】遷移金属塩(C)に含まれる金属の対イオンとしては、有機酸または塩化物由来のアニオンが挙げ

10

20

30

40

50

られる。有機酸としては、酢酸、ステアリン酸、アセチルアセトン、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、樹脂酸、カプリン酸、ナフテン酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましい塩としては、2-エチルヘキサン酸コバルト、ネオデカン酸コバルトおよびステアリン酸コバルトが挙げられる。また、金属塩は重合体性対イオンを有する、いわゆるアイオノマーであってもよい。

【0090】〔樹脂組成物〕本発明の第1の樹脂組成物および第2の樹脂組成物においては、EVOH(A)が70~99.9重量%、そして(A)以外の熱可塑性樹脂(B)が0.1~30重量%含有される。EVOH

(A)の含有割合が70重量%未満である場合、樹脂組成物を用いた多層容器等の成形物における透明性に劣り、酸素ガス、炭酸ガスなどに対するガスバリア性が低下する。一方、含有割合が99.9重量%を超える場合、熱可塑性樹脂(B)の含有割合が少なくなるため、酸素バリア性および酸素掃去機能が低下する。含有割合は、好適にはEVOH(A)80~99重量%および熱可塑性樹脂(B)1~20重量%であり、より好適にはEVOH(A)85~98.5重量%および熱可塑性樹脂(B)1.5~15重量%である。また、本発明の第3の樹脂組成物および第4の樹脂組成物においても、EVOH(A)と熱可塑性樹脂(B)の含有割合は、上記の範囲であることが好ましい。

【0091】本発明の第1の樹脂組成物および第2の樹脂組成物の酸素吸収速度は、 $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であることが必要であり、 $0.05\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上が好ましく、 $0.1\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上がより好ましい。酸素吸収速度が $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 未満である場合、得られる樹脂組成物からなる成形物の酸素バリア性および酸素掃去効果が不十分となる虞がある。また、本発明の第3の樹脂組成物および第4の樹脂組成物も、酸素吸収速度は上記の数値以上であることが好ましい。酸素吸収速度は、樹脂組成物のフィルムを一定容量の空气中に放置した場合に、単位表面積当たり単位時間にそのフィルムが吸収した酸素の体積である。具体的な測定方法については、後述の実施例に示す。

【0092】本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない程度に、上記EVOH(A)および熱可塑性樹脂(B)以外の熱可塑性樹脂(D)を含有していてもよい。熱可塑性樹脂(D)としては、特に限定されず、例えば、次の化合物が挙げられる：ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンまたはプロピレンの共重合体（エチレンまたはプロピレンと以下の単量体の少なくとも1種との共重合体：1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；イタコン

酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネート等のカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類等）、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート等。熱可塑性樹脂(D)は、製造する成形物の構造および用途に応じて選択される。

【0093】本発明の樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂(D)を選択するときには、該熱可塑性樹脂(D)と、EVOH(A)および熱可塑性樹脂(B)との混和性を考慮することが好ましい。これらの樹脂の混和性により、得られる製品のガスバリア性、清浄性、酸素掃去性、機械的特性、製品自体のテキスチャー等が影響を受けることがある。

【0094】本発明の樹脂組成物には、本発明の作用効果が阻害されない範囲内で各種の添加剤を含有させてもよい。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤（溶融安定剤）、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防曇剤、他の高分子化合物等が挙げられる。

【0095】上記添加剤のうち、熱安定剤（溶融安定剤）としては、ハイドロタルサイト化合物、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩の1種または2種以上が好適に用いられる。これらの化合物は、樹脂組成物の製造時にあって、ゲルやフィッシュアイの発生を防止することができ、長時間の運転安定性をさらに改善することができる。これらの化合物は、樹脂組成物全体の0.01~1重量%の割合で含有されるのが好適である。

【0096】高級脂肪酸カルボン酸の金属塩とは、炭素数8~22の高級脂肪酸の金属塩である。炭素数8~22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸等が挙げられる。塩を構成する金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム等が挙げられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。このような高級脂肪酸カルボン酸の金属塩の中でも、ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸マグネシウムが好ましい。

【0097】本発明の樹脂組成物の好適なメルトフローレート(MFR)(210℃、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.1~100g/10

10

20

30

40

50

分、より好適には0.5～50g/10分、さらに好適には1～30g/10分である。本発明の樹脂組成物のメルトフローレートが上記の範囲から外れる場合、熔融成形時の加工性が悪くなる場合が多い。

【0098】本発明の樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂(B)からなる粒子が、EVOH(A)および必要に応じて遷移金属塩(C)、熱可塑性樹脂(D)、各種添加剤などを含むマトリックス中に分散していることが好ましい。このような樹脂組成物からなる成形物は、透明性、ガスバリア性および酸素掃去機能が良好である。このとき、熱可塑性樹脂(B)からなる粒子の平均粒径は10μm以下であることが好適である。平均粒径が10μmを超える場合には、熱可塑性樹脂(B)とEVOH(A)などであるマトリックスとの界面の面積が小さくなり、酸素ガスバリア性および酸素掃去機能が低下する場合がある。熱可塑性樹脂(B)の粒子の平均粒径は5μm以下がより好ましく、2μm以下がさらに好ましい。

【0099】〔樹脂組成物の加工〕本発明の樹脂組成物の各成分は混合され、所望の製品に成形される。樹脂組成物の各成分を混合する方法は特に限定されない。各成分を混合する際の順序も特に限定されない。例えば、EVOH(A)、熱可塑性樹脂(B)および遷移金属塩(C)を混合する場合、これらを同時に混合してもよいし、熱可塑性樹脂(B)および遷移金属塩(C)を混合した後、EVOH(A)と混合してもよい。また、EVOH(A)および遷移金属塩(C)を混合した後、熱可塑性樹脂(B)と混合してもよいし、EVOH(A)および熱可塑性樹脂(B)を混合した後、遷移金属塩(C)と混合してもよい。さらに、EVOH(A)および熱可塑性樹脂(B)を混合して得た混合物と、EVOH(A)および遷移金属塩(C)を混合して得た混合物とを混合してもよい。また、EVOH(A)として2種類以上のEVOHを使用する場合、各EVOHをあらかじめ混合しておいてもよいし、各EVOHを熱可塑性樹脂(B)および遷移金属塩(C)と同時に混合してもよい。

【0100】混合の具体的な方法としては、工程の簡便さおよびコストの観点から熔融混練法が好ましい。このとき、高い混練度を達成することのできる装置を使用し、各成分を細かく均一に分散させることが、酸素吸収性能、透明性を良好にすると共に、ゲル、ブツの発生や混入を防止できる点で好ましい。

【0101】高い混練度を達成することのできる装置としては、連続式インテンシブミキサー、ニーディングタイプ二軸押出機(同方向または異方向)、ミキシングロール、コニーダー等の連続型混練機；高速ミキサー、パンバリーミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダー等のバッチ型混練機；(株)KCK製のKCK混練押出機等の石臼のような摩砕機構を有する回転円板を使用

した装置；一軸押出機に混練部(ダルメージ、CTM等)を設けたもの；リボンブレンダー、ブラベンダーミキサー等の簡易型の混練機等を挙げることができる。これらの中でも、連続型混練機が好ましい。市販されている連続式インテンシブミキサーとしては、Farrell社製FCM、(株)日本製鋼所製CIM、(株)神戸製鋼所製KCM、LCM、ACM等が挙げられる。これらの混練機の下に一軸押出機を設置し、混練と押出ペレット化を同時に実施する装置を採用することが好ましい。また、ニーディングディスクまたは混練用ロータを有する二軸混練押出機としては、例えば(株)日本製鋼所製TEX、Werner & Pfleiderer社製ZSK、東芝機械(株)製TEM、池貝鉄工(株)製PCM等が挙げられる。

【0102】これらの連続型混練機においては、ローター、ディスクの形状が重要な役割を果たす。特にミキシングチャンバとローターチップまたはディスクチップとの隙間(チップクリアランス)は重要で、狭すぎても広すぎても分散性の良好な混合物は得られない。チップクリアランスとしては1～5mmが最適である。

【0103】混練機のローターの回転数は、通常100～1200rpmであり、好ましくは150～1000rpmであり、より好ましくは200～800rpmである。また、混練機チャンバー内径(D)は通常30mm以上であり、好ましくは50～400mmである。さらに、混練機のチャンバー長さ(L)と内径(D)との比L/Dは、4～30が好適である。混練機は1機でもよいし、また2機以上を連結して用いることもできる。

【0104】混練温度は、通常50～300℃の範囲である。熱可塑性樹脂(B)の酸化防止のためには、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出すことが好ましい。混練時間は、長い方が良い結果を得られるが、熱可塑性樹脂(B)の酸化防止および生産効率の観点から、通常10～600秒であり、好ましくは15～200秒であり、より好ましくは15～150秒である。

【0105】本発明の樹脂組成物は、各種成形方法を適宜採用することによって、種々の成形物、例えば、フィルム、シート、容器その他の包装材料等に成形することができる。このとき、本発明の樹脂組成物を一旦ペレットとしてから成形に供してもよいし、樹脂組成物の各成分をドライブレンドして、直接成形に供してもよい。

【0106】成形方法および成形物としては、例えば、熔融押出成形によりフィルム、シート、パイプ等に、射出成形により容器形状に、また中空成形によりボトル状等の中空容器に成形することができる。中空成形としては、押出成形によりパリソンを成形し、これをブローして成形を行う押出中空成形と、射出成形によりプリフォームを成形し、これをブローして成形を行う射出中空成形が好ましい。

【0107】〔多層構造体および多層容器〕本発明にお

10

20

30

40

50

いては、上記成形により得られる成形物は単層であってもよいが、機械的特性、水蒸気バリア性、さらなる酸素バリア性などの特性を付与するという観点から、他の層と積層して多層構造体として用いることが好ましい。

【0108】多層構造体の層構成としては、本発明の樹脂組成物以外の樹脂からなる層をx層、本発明の樹脂組成物層をy層、接着性樹脂層をz層とすると、 x/y 、 $x/y/x$ 、 $x/z/y$ 、 $x/z/y/z/x$ 、 $x/y/x/y/x$ 、 $x/z/y/z/x/z/y/z/x$ 等が例示されるが、これらに限定されるものではない。複数のx層を設ける場合は、その種類は同じであっても異なってもよい。また、成形時に発生するトリム等のスクラップからなる回収樹脂を用いた層を別途設けてもよいし、回収樹脂を他の樹脂からなる層にブレンドしてもよい。多層構造体の各層の厚み構成は、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等の観点から、全層厚みに対するy層の厚み比は2~20%が好適である。

【0109】上記のx層に使用される樹脂としては、加工性等の観点から熱可塑性樹脂が好ましい。かかる熱可塑性樹脂としては、次の樹脂が挙げられるが、特にこれらに限定されない：ポリエチレン；ポリプロピレン；エチレン-プロピレン共重合体；エチレンまたはプロピレン共重合体（エチレンまたはプロピレンと次の単量体の少なくとも1種の共重合体：1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネート等のカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類等）、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリカプロアミド、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリメタキシリレンアジパミド等のポリアミド；ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレート等が挙げられる。かかる熱可塑性樹脂層は無延伸のものであってもよいし、一軸もしくは二軸に延伸または圧延されているものであっても構わない。

【0110】これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィンは耐湿性、機械的特性、経済性、ヒートシール性等の点で、また、ポリエステルは機械的特性、耐熱性等の点で好ましい。

【0111】一方、z層に使用される接着性樹脂としては、各層間を接着できるものであれば特に限定されず、ポリウレタン系またはポリエステル系の一液型または二液型硬化性接着剤、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂などが好適に用いられる。カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）を共重成分として含むオレフィン系重合体または共重合体；あるいは不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体または共重合体にグラフトさせて得られるグラフト共重合体である。

【0112】これらの中でも、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂がより好ましい。特に、x層がポリオレフィン樹脂である場合、y層との接着性が良好となる。かかるカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の例としては、ポリエチレン（低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE））、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステルまたはエチルエステル）共重合体等をカルボン酸変性したものが挙げられる。

【0113】多層構造体を得る方法としては、押出ラミネート法、ドライラミネート法、共射出成形法、共射出成形法等が例示されるが、特に限定されるものではない。共射出成形法としては、共射出ラミネート法、共射出シート成形法、共射出インフレーション成形法、共射出ブロー成形法等を挙げることができる。

【0114】このようにして得られた多層構造体のシート、フィルム、パリソン等を、含有される樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、インフレーション延伸法、ブロー成形法等により一軸または二軸延伸して、延伸された成形物を得ることもできる。

【0115】本発明の樹脂組成物は透明性が良好であるから、積層する他の樹脂からなる層も透明性が良好であることが、内容物を視認しやすい包装容器を得られる点から好ましい。かかる観点から、本発明の樹脂組成物層を有する多層構造体のヘイズ値は、10%以下であることが好ましく、5%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。

【0116】上記の多層構造体を用いた成形物は各種用途に用いられる。とりわけ、本発明の多層構造体の効果は、多層容器としたときに大きく発揮される。さらに、本発明の樹脂組成物層の両側または高湿度側に、水蒸気バリア性の高い層を配置した多層構造体は、酸素掃去機能の持続期間が特に延長され、結果として極めて高度なガスバリア性がより長い時間継続される観点から好適である。一方、樹脂組成物層を最内層に有する多層容器は、容器内の酸素掃去機能が速やかに発揮されるという観点から好適である。

【0117】さらに、本発明の樹脂組成物は透明性が良好であるから、内容物を視認しやすい包装容器としての用途に最適である。かかる包装容器の内でも透明性に対する要求性能が厳しく、本発明の樹脂組成物を使用することの有用性が大きい態様として、以下の2種の態様が挙げられる。すなわち、一つは本発明の樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300 μ m以下である多層フィルムからなる容器であり、他の一つは本発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル（PES）層をそれぞれ少なくとも1層含む多層容器である。以下、それらの実施態様について順次説明する。

【0118】本発明の樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300 μ m以下である多層フィルムからなる容器は、全体層厚みが比較的薄い多層構造体からなるフレキシブルな容器であり、通常パウチ等の形態に加工されている。この容器はガスバリア性に優れ、さらには持続的な酸素掃去機能を有し、かつ製造が簡便であるので、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品の包装に極めて有用である。

【0119】一般に良好な透明性が要求される容器としては、多層構造体を構成する各樹脂層の厚みが薄く、全体としての厚みの薄い容器が製造される。例えば、ポリオレフィン等の結晶性の樹脂を用いる場合に、厚みが大きい場合には、結晶による散乱に由来して透明性が悪化する場合が多いのに対し、厚みの薄い容器であれば、良好な透明性が得られる。また一般に、無延伸で結晶化している樹脂は透明性が不良であっても、延伸配向して結晶化した樹脂は透明性が良好となる。かかる一軸あるいは二軸に延伸されたフィルムは通常厚みが薄く、この点からも厚みの薄い多層構造体が良好な透明性を与える場合が多い。

【0120】本発明の樹脂組成物は透明性が良好であり、従って、透明性が要求されることの多い、厚みの薄い多層フィルムからなる容器に好適に使用することが可能である。このような薄いフィルムにおいては経時的に透明性が悪化してもその程度は小さい。このような多層フィルムの厚みは、特に限定されないが、透明性およびフレキシブル性を維持するという観点から好適には300 μ m以下であり、より好適には250 μ m以下であり、さらに好適には200 μ m以下である。一方、容器としての機械的特性を考慮すると、全層厚みは好適には10 μ m以上であり、より好適には20 μ m以上であり、さらに好適には30 μ m以上である。

【0121】上記の多層容器を多層フィルムから製造する場合、該多層フィルムの製造方法に特に制限はなく、例えば、本発明の樹脂組成物層と他の熱可塑性樹脂層とをドライラミネート、共押出ラミネート等の方法で積層することによって多層フィルムを得ることができる。

【0122】ドライラミネートする場合には、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、圧延フ

ィルム等が使用可能である。これらの中でも、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリカプロアミドフィルムが、機械的強度の観点から好ましく、防湿性も考慮すると、二軸延伸ポリプロピレンフィルムが特に好ましい。無延伸フィルムまたは一軸延伸フィルムを使用する場合、積層した後に多層フィルムを再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、インフレーション延伸法等により一軸または二軸延伸することによって、延伸された多層フィルムを得ることもできる。

【0123】得られる多層容器を密封するために、多層フィルムの製造段階において、少なくとも一方の最外層表面にヒートシール可能な樹脂からなる層を設けることも好ましい。かかる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを挙げることができる。

【0124】こうして得られた多層フィルムは、例えば袋状に加工され、内容物を充填するための包装容器とすることができる。フレキシブルで簡便であり、かつ透明性および酸素掃去性に優れるので、酸素の存在により劣化しやすい内容物、特に食品等の包装に極めて有用である。

【0125】本発明の樹脂組成物からなる層およびPES層をそれぞれ少なくとも1層含む多層容器は、透明性が良好でかつガスバリア性、酸素掃去機能に優れる。そのため、袋状容器、カップ状容器、中空成形容器等の種々の形態で使用される。これらの中でも、中空成形容器、特にボトルが重要である。

【0126】PESからなるボトルは、現在広く飲料容器として使用されている。かかる用途においては内容物の劣化を防ぐ必要があるとともに、内容物である飲料を消費者が十分に視認できることが要求されている。しかも、例えばビールのような酸素による風味の劣化を極めて受けやすい内容物を充填する場合には、極めて高度なガスバリア性と酸素掃去性能を有することが望まれる。

【0127】本発明の樹脂組成物からなる層およびPES層をそれぞれ少なくとも1層含む多層容器は、透明性を維持しながら、内容物の品質の保持性能が極めて優れているので、かかる用途に最適である。多層容器の層構成としては、樹脂組成物層とPES層との間に接着性樹脂層を配置してもよいが、PES層が樹脂組成物層の両面に直接接触するように配置されてなる多層容器は、透明性に極めて優れている上、樹脂組成物層とPES層との間の耐衝撃剥離性に優れるという本発明の効果を十分に奏し得る観点から、特に好ましい。

【0128】上記本発明の樹脂組成物からなる層およびPES層からなる本発明の多層容器に用いられるPESとしては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアルキルエステルと、ジオールとを主成分とする縮合重合体が用いられる。特に本発明の目的を達成するには、エチレン

10

20

30

40

50

テレフタレート成分を主とするPESが好ましい。具体的には、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合（モル％）が、PESを構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル％以上であることが好ましく、90モル％以上がより好ましい。テレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が70モル％未満であると、得られるPESが非晶性となり、機械的強度が不足する上に、延伸して容器とした後に内容物を加熱充填（ホットフィル）すると、熱収縮が大きく使用に耐えない虞がある。また、樹脂内に含有されるオリゴマーを低減するために固相重合を行うと、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、生産が困難になる虞がある。

【0129】上記PESは、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の二官能化合物単位を、上記の問題が発生しない範囲において含有することができる。その割合（モル％）としては、PESを構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル％以下であることが好ましく、20モル％以下がより好ましく、10モル％以下がさらに好ましい。このような二官能化合物単位としては、ジカルボン酸単位、ジオール単位、ヒドロキシカルボン酸単位等が挙げられ、脂肪族、脂環式、芳香族のいずれでもよい。具体的には、ネオペンチルグリコール単位、シクロヘキサジメタノール単位、シクロヘキサジカルボン酸単位、イソフタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位等が挙げられる。

【0130】これらの中でも、イソフタル酸単位は、得られたPESを用いた場合、良好な成形物を得ることのできる製造条件が広く、成形性に優れるため、不良品率が低いという利点を有する。結晶化速度の抑制により、成形品の白化を防止できる点からも好ましい。また、1, 4-シクロヘキサジメタノール単位または1, 4-シクロヘキサジカルボン酸単位は、得られる成形物の落下時の強度が一層優れるという点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸単位は、得られるPESのガラス転移温度が上昇し、耐熱性が向上する上に、紫外線を吸収する能力が付与されるので好ましく、内容物が紫外線による劣化を生じやすい場合に特に有用である。例えば、ビールのように内容物が酸化によっても、紫外線によっても劣化しやすい場合に特に有用である。

【0131】PESの製造に際して重縮合触媒を使用する場合は、PESの製造に通常用いられている触媒を使用することができる。例えば、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド等のゲルマニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物；ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジアセテート等の錫化合物等を使用することができる。これらの触媒は単独

で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。重縮合触媒の使用量としては、ジカルボン酸成分の重量に基いて0.002～0.8重量％の範囲が好ましい。

【0132】これらの中でも、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましく、三酸化アンチモンが特に好ましい。一方、得られるPESの色調が良好となるという面からはゲルマニウム化合物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。また、成形性の観点からは、ゲルマニウム化合物がアンチモン化合物よりも好ましい。アンチモン化合物を触媒とした重合反応により得られるPESは、ゲルマニウム化合物を触媒として重合したPESよりも結晶化速度が速く、射出成形時またはブロー成形時に、加熱による結晶化が進行しやすく、結果として得られたボトルに白化が生じて透明性が損なわれる場合がある。また、延伸配向性が低下して、賦形性が悪化する場合もある。このように、良好な成形物を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる傾向にある。

【0133】特に、本発明に使用されるPESとして、副生するジエチレングリコール以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを使用する場合には、該PESを製造する際に、結晶化速度を抑えるためにゲルマニウム化合物を触媒として用いることが好ましい。

【0134】上記樹脂組成物からなる層およびPES層をそれぞれ少なくとも1層含む、本発明の多層容器の製造方法は特に限定されるものではないが、共射出ブロー成形を用いることが生産性等の観点から好適である。共射出ブロー成形においては、共射出成形によって得られた容器前駆体（パリソン）を延伸ブロー成形することにより容器が製造される。

【0135】共射出成形においては、通常、多層構造体の各層を構成すべき樹脂を2台またはそれ以上の射出シリンダーより同心円状のノズル内に導き、同時にまたはタイミングをずらして交互に、単一の金型内に射出し、1回の型締め操作を行うことにより成形が行われる。例えば（1）先に内外層用のPES層を射出し、次いで、中間層となる樹脂組成物を射出して、PES／樹脂組成物／PESの3層構成の成形容器を得る方法、（2）先に内外層用のPES層を射出し、次いで樹脂組成物を射出して、それと同時にまたはその後にPES層を再度射出し、PES／樹脂組成物／PES／樹脂組成物／PESの5層構成の成形容器を得る方法等によりパリソンが製造されるが、これらの製造方法に限定されるものではない。

【0136】射出成形の条件としては、PESは250～330℃の温度範囲で射出することが好ましく、270～320℃がより好ましく、280～310℃がさらに好ましい。PESの射出温度が250℃未満である場合、PESが十分に溶融せず、成形物に未溶融物（フィ

ツシュアイ) が混入し外観不良を生じ、同時に成形物の機械的強度の低下の原因となる虞がある。また、極端な場合はスクリュートルクが上昇し、成形機の故障を引き起こす虞がある。一方、PESの射出温度が330℃を超える場合、PESの分解が著しくなり、分子量低下による成形物の機械的強度の低下を引き起こす虞がある。また、分解時に生じるアセトアルデヒド等のガスにより成形物に充填する物質の性質を損なうだけでなく、分解時に生じるオリゴマーにより金型の汚れが激しくなり成形物の外観を損なう虞がある。

【0137】樹脂組成物は170～250℃の温度範囲で射出することが好ましく、180～240℃がより好ましく、190～230℃がさらに好ましい。樹脂組成物の射出温度が170℃未満である場合、樹脂組成物が十分に熔融せず、成形物に未溶融物(フィッシュアイ)が混入し外観不良を生じる虞がある。また、極端な場合はスクリュートルクが上昇し、成形機の故障を引き起こす虞がある。一方、樹脂組成物の射出温度が250℃を超える場合、熱可塑性樹脂(B)の酸化が進行し、樹脂組成物のガスバリア性および酸素掃去機能が低下する虞がある。同時に、着色やゲル化物による成形物の外観不良が生じ、あるいは分解ガスやゲル化物により流動性が不均一となりあるいは阻害されて、樹脂組成物層の欠落部分を生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。熔融時の酸化の進行を抑制するためには、原料供給ホッパーを窒素でシールすることも好ましい。

【0138】なお樹脂組成物は、前もってEVOH(A)と熱可塑性樹脂(B)および必要に応じて遷移金属塩(C)を熔融配合したペレットの形で成形機に供給してもよいし、ドライブレンドした各成分を成形機に供給してもよい。

【0139】PESおよび樹脂組成物が流入するホットランナー部分の温度は220～300℃の範囲が好ましく、240～280℃がより好ましく、250～270℃がさらに好ましい。ホットランナー部分の温度が220℃未満である場合、PESが結晶化してホットランナー部分で固化するため、成形が困難となる場合がある。一方、ホットランナー部分の温度が300℃を超える場合、熱可塑性樹脂(B)の酸化が進行し、樹脂組成物のガスバリア性および酸素掃去機能が低下する虞がある。同時に、着色やゲル化物による成形物の外観不良が生じ、あるいは分解ガスやゲル化物により流動性が不均一となりあるいは阻害されて、樹脂組成物層の欠落部分を生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0140】金型温度としては、0～70℃の範囲が好ましく、5～50℃がより好ましく、10～30℃がさらに好ましい。これにより、パリソンのPESおよび樹脂組成物の結晶化が抑制され、均一な延伸性が確保され

て、得られる多層容器の耐層間剥離性および透明性が向上し、形状の安定した成形物を得ることができる。金型温度が0℃未満である場合、金型の結露によりパリソンの外観が損なわれ、良好な成形物が得られない虞がある。また、金型温度が70℃を超える場合、パリソンのPESおよび樹脂組成物の結晶化が抑制されず、延伸性が不均一となり、得られる成形物の耐層間剥離性および透明性が低下する上、意図した形に賦形された成形物を得ることが困難となる。

10 【0141】こうして得られたパリソンにおいては、総厚みが2～5mm、樹脂組成物層の厚みが合計で10～500μmであることが好ましい。

【0142】上記のパリソンは、高温の状態直接、またはブロックヒーター、赤外線ヒーター等の発熱体を用いて再加熱された後、延伸ブロー工程に送られる。加熱されたパリソンを、延伸ブロー工程において縦方向に1～5倍に延伸した後、圧縮空気等で1～4倍に延伸ブロー成形することにより、本発明の多層射出ブロー成形容器を製造することができる。パリソンの温度は、85～140℃が好ましく、90～130℃がより好ましく、95～120℃がさらに好ましい。パリソンの温度が140℃を超えると、PESが結晶化しやすくなり、得られる容器が白化して外観が損なわれたり、容器の層間剥離が増加する場合がある。一方、パリソンの温度が85℃未満であると、PESにクレーズが生じ、パール調になって透明性が損なわれる場合がある。

【0143】こうして得られる多層容器の胴部の総厚みは、一般的には100～2000μm、好適には150～1000μmであり、用途に応じて使い分けられる。このときの樹脂組成物層の合計厚みは、2～200μmの範囲であることが好ましく、5～100μmがより好ましい。

【0144】このようにして本発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器が得られる。この容器は透明性が良好であり、かつガスバリア性および酸素掃去機能に極めて優れる。従って、酸素の存在により劣化しやすい内容物、例えば、食品、医薬品等の容器として有用である。特にビール等の飲料の容器として極めて有用である。

40 【0145】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。

【0146】本実施例における分析は次のようにして行った。

【0147】(1) EVOHのエチレン含有量およびケン化度：重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした¹H-NMR(核磁気共鳴)測定(日本電子社製「JNM-GX-500型」を使用)により得られたスペクトルから算出した。

50 【0148】(2) EVOHのリン酸根含有量：試料と

する乾燥チップ10gを、0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液を、イオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸根含有量をリン酸イオン(PO_4^{3-})含有量として得た。クロマトグラフィーのカラムとしては(株)横川電機製のCIS-A23を使用し、溶離液としては2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を使用した。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作製した検量線を用いた。

【0149】(3)EVOHのナトリウム塩、カリウム塩およびマグネシウム塩含有量：試料とする乾燥チップ10gを、0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液を、イオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、ナトリウム塩、カリウム塩およびマグネシウム塩含有量をそれぞれのカチオン含有量として金属換算の量で得た。クロマトグラフィーのカラムとして、(株)横河電機製のICS-C25を使用し、溶離液として5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液を使用した。なお、定量に際してはそれぞれの金属の塩化物の水溶液で作成した検量線を用いた。

【0150】(4)共重合体のスチレン含有量、イソプレブロックにおける構造式(I)で示される構造単位の割合、および炭素-炭素二重結合含有量：これらはいずれも重クロロホルムを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴)測定(日本電子社製「JNM-GX-500型」を使用)により得られたスペクトルから算出した。ここで、スチレン含有量とは、共重合体を構成する全単量体単位に対するスチレンの割合(モル%)である。イソプレブロックにおける構造式(I)で示される構造単位の割合とは、イソプレン由来の全構造単位(1,4-イソプレン単位、3,4-イソプレン単位、および1,2-イソプレン単位)に対する、構造式(I)で示される構造単位(3,4-イソプレン単位および1,2-イソプレン単位)の割合(%)である。さらに、これらの結果から、炭素-炭素二重結合含有量を樹脂1g中に含まれる二重結合のモル数(eq/g)として算出した。

【0151】(5)メルトフローレート：試料とする樹脂または樹脂組成物のチップを、メルトインデクサーL244(宝工業株式会社製)の内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、210℃で溶融した後、溶融した樹脂に対して、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーを使用して均等に荷重をかけた。シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより単位時間あたりに押出される樹脂量(g/10分)を測定し、これをメルトフローレートとした。

【0152】(6)屈折率：試料とする樹脂のチップを、押出温度210℃にてフィルム押出成形に供して、厚み20μmの無延伸フィルムを得た。このフィルムの

屈折率を、アッペの屈折率計(株式会社アタゴ社製4T型、株式会社東芝社製SL-Na-1ランプ)を用いて測定した。

【0153】(7)ヘイズ値(曇価)：試料とする樹脂または樹脂組成物のチップを、押出温度210℃にてフィルム押出成形に供して、厚み20μmの無延伸フィルムを得た。このフィルムのヘイズ値を、ASTM D1003-61に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計(村上色彩技術研究所製「HR-100型」)を用いて測定した。また、多層フィルムも同様に測定した。さらに、多層ボトルについては、ボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所について、各箇所における内部ヘイズ値を測定し、その平均値をボトルのヘイズ値(曇価)とした。

【0154】(8)PETの各構造単位の含有率：重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴)測定(日本電子社製「JNM-GX-500型」を使用)により得られたスペクトルから算出した。

【0155】(9)PETの極限粘度：多層容器胴部のPET層からサンプルのフィルム層を切り出し、フェノールとテトラクロロエタンの等重量混合溶媒に溶解させた。得られた溶液の粘度を、30℃にてウベローデ型粘度計(林製作所製「HRK-3型」)を用いて測定した。

【0156】(10)PETの融点およびガラス転移温度：多層容器胴部のPET層からサンプルのフィルム層を切り出し、JIS K7121に準じて、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型を用いて測定した。280℃に試料を5分間保持した後、速度100℃/分で30℃まで降温し、5分間保持した後、速度10℃/分で昇温して測定した。温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。得られたチャートから、前記JISでいう融解ピーク温度(T_{pm})および中間点ガラス転移温度(T_{mg})を求め、これを各々融点およびガラス転移温度とした。

【0157】実施例で使用したEVOHの物性を以下の表に示す。

【0158】
【表2】

EVOH	エチレン 含有量	ケン化度	MFR	リン酸根 含有量	ナトリウム塩 含有量	カリウム塩 含有量	マグネシウム塩 含有量	屈折率	ヘイズ
	mol%	%	g/10分 ^{*1}	ppm	ppm ^{*2}	ppm ^{*2}	ppm ^{*2}		%
A-11	44	97.5	12.6	80	75	35	25	1.528	0.7
A-12	44	96.5	12.2	85	70	33	25	1.528	0.5
A-13	32	97.5	7.7	75	50	50	5	1.532	0.9
A-21	44	99.8	13.7	100	80	50	50	1.528	1.0
A-22	32	99.8	8.0	90	50	60	20	1.533	1.1

*1 : 210℃, 2160g荷重
*2 : いずれも金属換算値

【0159】熱可塑性樹脂(B)として、以下の製造例により調製した熱可塑性樹脂(B-1)を使用した。

【0160】(製造例)乾燥した窒素で浄化された攪拌式オートクレーブ中にシクロヘキサン600体積部、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)0.16体積部、および開始剤としてn-ブチルリチウム0.094体積部を投入した。温度を50℃に昇温し、スチレンモノマーを4.25体積部をフィードし、1.5時間重合させた。次に温度を30℃に下げ、イソプレンを120体積部フィードし2.5時間重合させた。さらに再び温度を50℃に昇温し、スチレンモノマーを4.25体積部フィードし1.5時間重合させた。

【0161】得られた反応混合物に、酸化防止剤として2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)を、それぞれスチレンおよびイソプレンの合計量100重量部に対して0.15重量部ずつ加えた。反応混合物をメタノールに注いで生成物を沈殿させ、これを分離・乾燥して、酸化防止剤が添加された熱可塑性樹脂(B-1)を得た。

10 【0162】得られたスチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体の数平均分子量は85000、共重合体中のスチレンブロックの分子量はそれぞれ8500、スチレン含有量は14モル%、イソプレンブロックにおける構造式(I)で示される構造単位の割合は、55%であった。また、共重合体の炭素-炭素二重結合含有量は0.014eq/gであり、メルトフローレート(210℃-2160g荷重)は7.7g/10分であった。熱可塑性樹脂(B-1)中には、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート0.12重量%およびペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)0.12重量%が含まれていた。この熱可塑性樹脂の屈折率は1.531、ヘイズ値(曇価)は1.0%であった。

20 【0163】熱可塑性ポリエステルとして、二酸化ゲルマニウムを触媒とした重合により得られたポリエチレンテレフタレート(PET)を使用した。このポリエチレンテレフタレート(PET(P-1)とする)におけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、および1.1モル%であった。また、極限粘度は0.83dl/g、融点およびガラス転移温度はそれぞれ252℃、80℃であった。

30 【0164】(実施例1)表2に示すEVOH(A-1)96.5重量部、熱可塑性樹脂(B-1)3.5重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)をドライブレンドし、30mmφ二軸押出機((株)日本製鋼所製TEX-30SS-30CRW-2V)を用い、210℃でスクリュウ回転数300rpm、押出樹脂量25kg/時間の条件で押出してペレット化し、30℃で16時間減圧乾燥を行い樹脂組成物ペレットを得た。この樹脂組成物のメルトフローレート(210℃-2160g荷重)は11.8g/10分であった。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B-1)のおおむね1μm前後の粒子が、EVOHからなるマトリックス中に分散していた。

50 【0165】得られた樹脂組成物ペレットを用いて、押出温度210℃にて押出成形を行い、厚み20μmのフ

フィルムを得た。このフィルムのヘイズ値は1.0%であった。このフィルム0.9m² (0.2m×4.5m; 表面積1.8m²) をフィルム製膜の5時間後にロール状に巻いて、20℃、65%RHの空気を満たしておいた内部容量375mlの三角フラスコに入れた。三角フラスコ中の空気は、体積比で21:79の酸素および窒素を含有していた。三角フラスコの口を、エポキシ樹脂を用いて、アルミニウム層を含む多層シートで封じてから、20℃で放置した。封入2日後、4日後および8日後の内部の空気をシリンジでサンプリングし、この空気の酸素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。測定時に多層シートに空いた細孔は、エポキシ樹脂を用いてその都度封じた。測定によって得られた酸素と窒素の体積比から、酸素の減少量(酸素吸収量)を計算したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、フィルムの酸素吸収速度は1.620ml/m²・dayであった。

【0166】次に、得られたフィルムの両面に、厚さ20μmの延伸ポリプロピレンフィルム(東セロ株式会社製OP-#20U-1)を、ウレタン系接着剤(東洋モートン製、商品名:AD335A)と硬化剤(東洋モートン製、商品名:Cat-10)のトルエン/メチルエチルケトン混合溶液(重量比1:1)を使用して積層し、多層フィルムを得た。この多層フィルムのヘイズ値は2.2%であった。この多層フィルムを20℃-85%RHに温湿度調節し、製膜後24時間経過した時点をもって、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN-2/20A)を用いて酸素透過速度を500時間測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0167】次に、上記樹脂組成物ペレットと、製造例で得られたPET(P-1)とを原料とし、日精ASB製共射出延伸ブロー成形機(ASB-50HT型500ml、2個取り)を使用して、PET/樹脂組成物/PETの2種3層のパリソンを得た。このとき、PET側射出機温度は280℃、樹脂組成物側射出機温度は205℃、PETと樹脂組成物とが合流するホットランナーブロック部の温度は255℃、射出金型コア温度は15℃、射出金型キャビティー温度は15℃であった。また、サイクルタイムは40秒であった。その後、パリソンの表面温度を105℃に加熱して延伸ブロー成形を行い、胴部における平均厚みが内層PET100μm、中間層樹脂組成物25μm、外層PET150μmである2種3層の多層射出ブロー成形ボトルを得た。このボトルのヘイズ値は2.0%であった。

【0168】得られたボトルを、ボトル外部20℃-65%RH、ボトル内部20℃-100%RHに温湿度調整し、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A)を使用して、成形10日後の容器1個当たりの酸素透過速度を測定したところ、

ろ、0.00ml/container・day・atmであった。

【0169】これとは別に、ボトルに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した。このボトル胴部を水平にした状態で30cmの高さから、90°の角度の角部を有する長さ20cm三角柱の台の上に、該ボトル胴部の中央が該三角柱の90°の角部に当たるように一回のみ自然落下させた。1種類のボトルにつき100本の試験を行い、層間剥離(デラミネーション)を生じたボトルの本数Ndから、下記式によりデラミネーション発生率Rd(%)を算出したところ、12%であった。

$$【0170】Rd = (Nd/100) \times 100$$

【0171】(実施例2)表2に示すEVOH(A-12)19.5重量部、EVOH(A-21)78.0重量部、熱可塑性樹脂(B-1)2.5重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)を用いて、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物のメルトフローレート(210℃-2160g荷重)は12.7g/10分であった。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B-1)のおおむね1μm前後の粒子が、EVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0172】この樹脂組成物から、実施例1と同様にして厚み20μmのフィルムを得て、ヘイズ値を測定したところ、1.2%であった。また、酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。フィルムの酸素吸収速度は1.176ml/m²・dayであった。次に、実施例1と同様にして多層フィルムを作製し、ヘイズ値を測定したところ、2.5%であった。また、酸素透過速度を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0173】さらに、実施例1と同様にしてボトルを作製し、ヘイズ値を測定したところ、2.3%であった。このボトルの酸素透過速度を実施例1と同様にして測定したところ、0.00ml/container・day・atmであった。実施例1と同様にして落下試験を行ったところ、デラミネーション発生率は8%であった。

【0174】(実施例3)EVOH(A-12)38.0重量部、EVOH(A-21)57.0重量部、熱可塑性樹脂(B-1)5.0重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)を用いて、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物のメルトフローレート(210℃-2160g荷重)は12.0g/10分であった。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B-1)のおおむね1μm前後の粒子が、EVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0175】この樹脂組成物から、実施例1と同様にし
て厚み20 μ mのフィルムを得て、ヘイズ値を測定した
ところ、1.1%であった。また、酸素吸収量を測定し
たところ、図1に示す結果を得た。フィルムの酸素吸収
速度は1.398ml/m²・dayであった。次に、
実施例1と同様にし多層フィルムを作製し、ヘイズ値
を測定したところ、2.3%であった。また、酸素透過
速度を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得
た。

【0176】さらに、実施例1と同様にしボトルを作
製し、ヘイズ値を測定したところ、2.1%であった。
このボトルの酸素透過速度を実施例1と同様にし測定
したところ、0.00ml/container・day・atmであった。実施例1と同様にし落下試験を
行ったところ、デラミネーション発生率は17%であ
った。

【0177】(実施例4)EVOH(A-12)19.
2重量部、表2に示すEVOH(A-22)76.8重
量部、熱可塑性樹脂(B-1)4.0重量部、およびス
テアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバ
ルト原子として0.0200重量部)を用いて、実施例
1と同様にし樹脂組成物を得た。この樹脂組成物のメ
ルトフローレート(210℃-2160g荷重)は8.
7g/10分であった。樹脂組成物ペレットの破断面を
電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B-1)
のおおむね1 μ m前後の粒子が、EVOHからなるマト
リックス中に分散していた。

【0178】この樹脂組成物から、実施例1と同様にし
て厚み20 μ mのフィルムを得て、ヘイズ値を測定した
ところ、1.4%であった。また、酸素吸収量を測定し
たところ、図1に示す結果を得た。フィルムの酸素吸収
速度は0.883ml/m²・dayであった。次に、
実施例1と同様にし多層フィルムを作製し、ヘイズ値
を測定したところ、2.6%であった。また、酸素透過
速度を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得
た。

【0179】さらに、実施例1と同様にしボトルを作
製し、ヘイズ値を測定したところ、2.4%であった。
このボトルの酸素透過速度を実施例1と同様にし測定
したところ、0.00ml/container・day・atmであった。実施例1と同様にし落下試験を
行ったところ、デラミネーション発生率は19%であ
った。

【0180】(実施例5)表2に示すEVOH(A-1
3)95.0重量部、熱可塑性樹脂(B-1)5.0重
量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.212
1重量部(コバルト原子として0.0200重量部)を
用いて、実施例1と同様にし樹脂組成物を得た。この
樹脂組成物のメルトフローレート(210℃-2160
g荷重)は7.2g/10分であった。樹脂組成物ペレ

ットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性
樹脂(B-1)のおおむね1 μ m前後の粒子が、EVO
Hからなるマトリックス中に分散していた。

【0181】この樹脂組成物から、実施例1と同様にし
て厚み20 μ mのフィルムを得て、ヘイズ値を測定した
ところ、1.1%であった。また、酸素吸収量を測定し
たところ、図1に示す結果を得た。フィルムの酸素吸収
速度は0.993ml/m²・dayであった。次に、
実施例1と同様にし多層フィルムを作製し、ヘイズ値
を測定したところ、2.3%であった。また、酸素透過
速度を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得
た。

【0182】さらに、実施例1と同様にしボトルを作
製し、ヘイズ値を測定したところ、2.2%であった。
このボトルの酸素透過速度を実施例1と同様にし測定
したところ、0.00ml/container・day・atmであった。実施例1と同様にし落下試験を
行ったところ、デラミネーション発生率は14%であ
った。

【0183】(比較例1)EVOH(A-21)を単
独で用いて、実施例1と同様にし厚み20 μ mのフィ
ルムを得て、ヘイズ値を測定したところ、0.9%であ
った。また、酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結
果を得た。フィルムの酸素吸収速度は0.000ml/
m²・dayであった。次に、実施例1と同様にし多
層フィルムを作製し、ヘイズ値を測定したところ、2.
1%であった。また、酸素透過速度を経時的に測定した
ところ、図2に示す結果を得た。

【0184】さらに、実施例1と同様にしボトルを作
製し、ヘイズ値を測定したところ、2.1%であった。
このボトルの酸素透過速度を実施例1と同様にし測定
したところ、0.03ml/container・day・atmであった。実施例1と同様にし落下試験を
行ったところ、デラミネーション発生率は64%であ
った。

【0185】(比較例2)EVOH(A-21)97.
5重量部、熱可塑性樹脂(B-1)2.5重量部、およ
びステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部
(コバルト原子として0.0200重量部)を用いて、
実施例1と同様にし樹脂組成物を得た。この樹脂組成
物のメルトフローレート(210℃-2160g荷重)
は13.5g/10分であった。樹脂組成物ペレットの
破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂
(B-1)のおおむね1 μ m前後の粒子が、EVOHか
らなるマトリックス中に分散していた。

【0186】この樹脂組成物から、実施例1と同様にし
て厚み20 μ mのフィルムを得て、ヘイズ値を測定した
ところ、1.5%であった。また、酸素吸収量を測定し
たところ、図1に示す結果を得た。フィルムの酸素吸収
速度は1.104ml/m²・dayであった。次に、

実施例1と同様にして多層フィルムを作製し、ヘイズ値を測定したところ、2.7%であった。また、酸素透過速度を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0187】さらに、実施例1と同様にしてボトルを作製し、ヘイズ値を測定したところ、2.5%であった。このボトルの酸素透過速度を実施例1と同様にして測定したところ、0.00ml/container・day・atmであった。実施例1と同様にして落下試験を行ったところ、デラミネーション発生率は89%であった。

【0188】上記の樹脂組成物の構成を表3に、各種評価の結果を表4にまとめて示す。

【0189】

【表3】

20

30

	樹 脂 組 成 物						酸素吸収速度 ml/m ² ·dav
	EVOH(A)				熱可塑性樹脂(B)	遷移金属塩(C)	
	EVOH(a1)	重量部	EVOH(a2)	重量部	重量部	ppm ^{*3}	
実施例1	A-11	96.5	—	—	3.5	200	1.620
実施例2	A-12	19.5	A-21	78.0	2.5	200	1.176
実施例3	A-12	38.0	A-21	57.0	5.0	200	1.398
実施例4	A-12	19.2	A-22	76.8	4.0	200	0.883
実施例5	A-13	95.0	—	—	5.0	200	0.993
比較例1	—	—	A-21	100.0	—	—	0.000
比較例2	—	—	A-21	97.5	2.5	200	1.104

*3：金属換算値

【0190】

【表4】

【0191】表4の結果から、本発明の組成物を用いて得られるフィルムは、透明性が良好であり、酸素掃去性に優れることがわかる。このフィルムを用いて得られる多層容器は、酸素を透過させにくく、しかも耐衝撃性に優れ、層間剥離を生じない。

【0192】

【発明の効果】本発明によれば、良好なガスバリア性、防湿性、保香性、フレーバーバリア性を有し、さらに酸素掃去機能を有する樹脂組成物が得られる。この樹脂組成物からなる層を含む多層容器は、高い耐衝撃剥離性を有する。この容器は、例えば、酸素に対し感受性が高く劣化しやすい製品、特に食品、飲料、医薬品、化粧品等の保存に有用である。

【図面の簡単な説明】

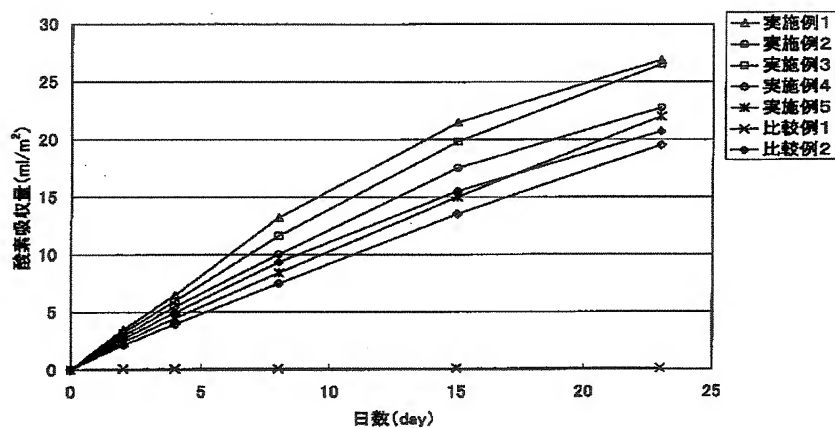
【図1】実施例1～5、および比較例1および2で得られた単層フィルムの酸素吸収量を時間に対してプロットしたグラフである。

【図2】実施例1～5および比較例1および2で得られた多層フィルムの酸素透過速度を時間に対してプロットしたグラフである。

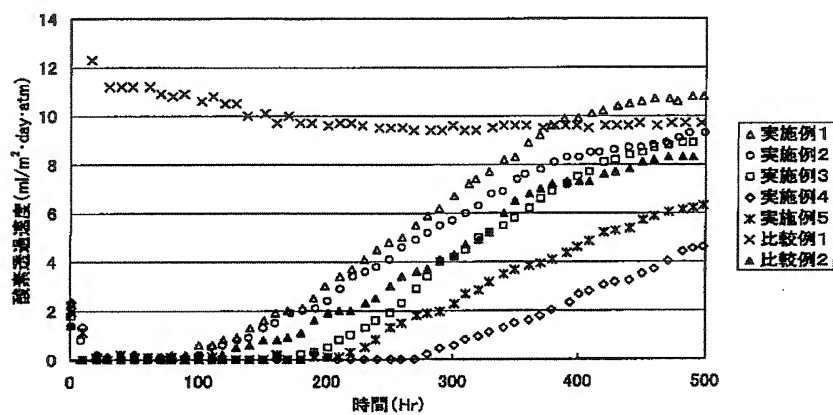
*4 : 210℃, 2160g荷重

	樹脂組成物			多層フィルム		ボトル		
	MFR	ヘイズ	酸素吸収速度	ヘイズ	ヘイズ	酸素透過速度	デフレーション発生率	
	g/10分 ^{*4}	%	ml/m ² ・day	%	%	ml/container・day・atm	%	%
実施例1	11.8	1.0	1.620	2.2	2.0	0.00		12
実施例2	12.7	1.2	1.176	2.5	2.3	0.00		8
実施例3	12.0	1.1	1.398	2.3	2.1	0.00		17
実施例4	8.7	1.4	0.883	2.6	2.4	0.00		19
実施例5	7.2	1.1	0.993	2.3	2.2	0.00		14
比較例1	-	0.9	0.000	2.1	2.1	0.03		64
比較例2	13.5	1.5	1.104	2.7	2.5	0.00		89

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

/(C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 101:00)

101:00)

(C 0 8 L 29/04

B

(C 0 8 L 29/04

101:00)

101:00)

B 6 5 D 1/00

B

(72)発明者 中谷 正和

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

F ターム(参考) 3E033 AA01 BA14 BA22 BB08 CA01
CA16 FA02 FA03
4F100 AK01A AK07B AK07C AK69A
AK73A AK73J AL02A AL05A
ATO0B BA02 BA03 BA06
BA07 BA10A BA10B BA10C
BA15 DA01 GB16 GB23 GB66
GB71 JA20A JB16A JD02
JD14 JK06 JK10 JN01 YY00A
4J002 AA012 AC022 AC082 BB221
BC012 BC052 BC082 BE031
BN142 BP012 DD076 EE046
EG046 GF00 GG01